

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-133182

(43)Date of publication of application : 06.06.1991

(51)Int.Cl.

H01L 33/00
H01L 21/208

(21)Application number : 01-272028

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 19.10.1989

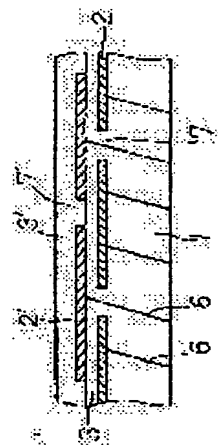
(72)Inventor : NISHINAGA SHIYOU
MATSUZAWA KEIICHI
MATSUMOTO FUMIO

(54) SEMICONDUCTOR SUBSTRATE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain high luminous efficiency by using an epitaxial substrate wherein adjacent lateral direction growth parts having no dislocation are bonded, as the substrate for a light emitting diode LED.

CONSTITUTION: By usual epitaxial growth method, a PN junction is formed from a substrate 1 subjected to lateral direction growth, and an LED is formed. In this case a dislocation 6 may happen to exist in a window part 7 of an insulating film 2 of an epitaxial growth layer 3 obtained by a first lateral direction growth. When an insulating film 2' is formed in the upper part of the dislocation 6 existing in the window parts 7, and lateral direction growth is again performed by arranging new window parts 7' in the part having no dislocation, the propagation of dislocation from the substrate 1 is perfectly shielded for an obtained epitaxial layer 3', so that an epitaxial layer in which dislocation practically does not exist can be obtained. Thereby high luminous efficiency can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報 (A) 平3-133182

⑭ Int. Cl.⁵

H 01 L 33/00
21/208

識別記号

B
Z

庁内整理番号

8934-5F
7630-5F

⑮ 公開 平成3年(1991)6月6日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全6頁)

⑯ 発明の名称 半導体基板及びその製造方法

⑰ 特 願 平1-272028

⑱ 出 願 平1(1989)10月19日

⑲ 発 明 者 西 永 頌 千葉県柏市逆井1783-42

⑳ 発 明 者 松 沢 圭 一 埼玉県秩父市大字下影森1505 昭和電工株式会社秩父工場内

㉑ 発 明 者 松 本 文 夫 埼玉県秩父市大字下影森1505 昭和電工株式会社秩父工場内

㉒ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

㉓ 代 理 人 弁理士 寺田 實

明 細 書

1. 発明の名称

半導体基板及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 化合物半導体基板表面に部分的に複数の窓部を設けた絶縁物薄膜又は高融点金属薄膜を有し、該薄膜上に上記窓部に露出した基板部分を種として、種部より基板表面に平行な方向に連続してかつ隣接する種部より成長したエピタキシャル成長部分と接合して一体化した化合物半導体エピタキシャル成長層を有することを特徴とする半導体基板。

(2) 第1項記載の半導体基板上にPN接合を有するエピタキシャル成長層を具備してなることを特徴とする半導体エピタキシャルウエハ。

(3) 化合物半導体エピタキシャル成長層が、転位密度 2×10^4 個/cm²以下のリン化ガリウムであることを特徴とする第1項記載の半導体基板。

(4) 化合物半導体基板表面に絶縁物薄膜又は高融点金属薄膜を形成した後、該膜を部分的に除去し

て複数の窓部を設け、エピタキシャル成長により上記窓部に露出した基板部分を種として化合物半導体単結晶を成長させ、種部より基板表面に平行な方向に成長した単結晶が隣接する種部より成長した単結晶部分と接合するまで成長させることを特徴とする半導体基板の成長方法。

(5) 第4項記載の方法により得られた半導体基板上に、さらにエピタキシャル成長によりPN接合を形成することを特徴とする半導体エピタキシャルウエハの製造方法。

(6) 第1項記載の半導体基板上に、さらに転位のない部分を種として種部より基板表面に平行な方向に連続して、かつ隣接する種部より成長したエピタキシャル部分と接合して一体化した化合物半導体エピタキシャル成長層を有することを特徴とする半導体基板。

(7) 表面のエピタキシャル成長層が実質的に無転位であることを特徴とする第6項記載の半導体基板。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、化合物半導体を用いた発光素子及びその製造方法に係り、特に高出力化を実現できる発光素子及びその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

現在発光ダイオード(LED)は、ランプ、ディスプレイ、リモコン光源等に広く用いられているが、その応用分野が拡大するに伴い、より高輝度、高出力のものが求められている。

LEDについては、従来より様々な物質を用いたものが作成されており、現在化合物半導体のGaP、GaAs、GaAlAs等を用いた各種構造のものが市販されている。これらのLEDは単結晶基板上に薄膜単結晶をエピタキシャル成長させ、PN接合を形成することにより能動層を作成している。発光効率に影響を与える要因として能動層中に存在する転位等の各種結晶欠陥の存在があり、これらを低減化することが、LEDの高効率化のキーポイントとなっている。

〔発明が解決しようとする課題〕

るので転位の低減化が困難であり、通常用いられているものではEPDが $10^4 \sim 2 \times 10^5$ 個/cm²であり十分な特性とは言えず、基板の低転位化が大きな課題となっている。

またInGaP等の混晶を液相エピタキシャル成長させる際に、基板とエピタキシャル成長層の格子定数が厳密に一致しない場合、基板とエピタキシャル成長層との界面にミスフィット転位が発生し、それがエピタキシャル成長層中に伝播するため、特定の基板上に成長できる混晶の組成に大きな制約があり、望む特性のものを作成できないという問題点がある。

これらの課題を解決し、低転位密度の結晶基板を使用してLED特性の改善を図るのが本発明の目的である。

結晶の低転位化をはかる方法として、最近化合物半導体の液相エピタキシャル成長において、いわゆる横方向成長を用いることにより無転位結晶が作成できることが報告された。(T. Nishinaga et. al. Japanese Journal of Applied Physics

しかし、上記工程で使用する単結晶基板は、通常LEC法やHB法で作成されたものであり、エピタキシャル成長に用いる温度より高温高圧で結晶成長が行なわれるため結晶欠陥を多く含み、特にLEC法を用いた単結晶では転位密度が大きく、転位密度の低減化には限界がある。液相エピタキシャル成長では、結晶が成長する際に基板の転位の多くをエピタキシャル成長層に引き継ぐため、エピタキシャル成長層内の能動層部分にも多くの転位が存在してしまうという問題がある。これらの転位は、非発光センターとして働くことにより輝度を低下させたり、通電中に増殖して信頼性を低下させる等LED特性に好ましくない影響を与える。

例えば間接遷移のバンド構造を持つGaP緑色LEDにおいては、発光効率が転位の存在の影響を受け易く、第5図に示す様に転位密度と輝度とに明確な相関が見られるため、転位密度の低い基板を用いれば、輝度を向上させることができる。しかし、現状ではGaP基板はLEC法で作られてい

Vol. 27, NO. 6 (1984~1987(1988))。これは論文中に記述がある様に、単結晶基板表面に特定方向をもった絶縁物膜を形成し、その窓部の単結晶基板上に選択的にエピタキシャル成長を行なう方法で、その際結晶成長速度の結晶方位依存性を用いて単結晶を基板表面に平行な方向に成長(以下横方向成長とよぶ)させることにより、基板からの転位の伝播が遮断されるという原理に基づいて無転位結晶を作成するというものである。その原理を模式的に結晶の断面図として示したのが第3図である。

第3図において化合物半導体基板1上に絶縁物膜2を被覆し、その一部分を除去して窓部7を設ける。このようにした基板上にエピタキシャル成長を行なうと、基板に平行な方向に成長し、この際、基板中の転位6の大部分が絶縁膜2によって遮断され、横方向に成長した結晶3b中の転位を実質的に消滅させることができる。転位は窓7上に成長した窓部成長層3aにしか存在しないので、この方法によって得られる結晶成長層3の転

位密度は多くても 2×10^7 個/cm²以下となる。

この無転位である横方向成長部分にLEDを作成することにより欠陥が少なく特性の良いLEDが得られると考えられる。しかし論文の方法では、得られた横方向成長は幅 $100 \mu\text{m}$ 程度の細長いものであり、この上に液相エピタキシャル法でLED用の結晶の成長を行なうこと、及びその後のチップ化工程は著しく困難である。

〔課題を解決するための手段〕

そこで我々はこの点を改善すべく、横方向成長同志を接続させることを試み、隣接する槽部から成長した横方向成長同志をつなぎめなく接続させることが可能であること、さらにその接続部分には転位の発生はなく結晶学的に完全に接続することを発見した。

そしてこの横方向成長を行なった基板を通常の単結晶基板と同様に用いて通常のエピタキシャル成長方法でPN接合を形成し、LEDを形成することによりLED特性の大幅な改善を容易に行なうことができた。

成長条件に応じて $10 \sim 500 \mu\text{m}$ で適宜選択する必要がある。

次にこの窓部を持つ膜をつけた単結晶基板上に、例えば液相エピタキシャル成長法によって横方向成長を行って横方向成長結晶3を得る(工程(d))。液相エピタキシャル成長は通常行われているいずれの方法でよい。

この方法で作成した結晶3は、隣接する槽部から伸びた横方向成長部同志がつなぎめなく接続する。

この基板上にさらに液相エピタキシャル法等を用いてLED用のPN接合を形成するエピタキシャル成長を行い(工程(e))半導体エピタキシャルウエハを得る。横方向成長部が接続した基板は、通常の単結晶基板と全く同様に扱うことができるため、PN接合形成は従来から一般的に行っている方法を用いればよい。

この様にして作成したLEDエピタキシャルウエハは、そのままチップ化を行ってもよいが、エッチングにより基板部及びSiO₂膜を除去した後

先ず、本発明による半導体発光素子の製造方法について説明する。第1図にその工程を模式的に示す。

先ず、化合物単結晶基板1の(111)面上に、スパッタ法等を用いて厚さ $200 \sim 400 \text{nm}$ のSiO₂等膜2を作成する(工程(b))。次にフォトリソ法を用いて例えば $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ 方向に幅 $d = 2 \mu\text{m}$ 、間隔 $D = 100 \mu\text{m}$ 程度に窓部7をあける加工を行う(工程(c))。加工後の基板を上から見ると第2図のとおりとなる。

方向を $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ としたのは、この方向に窓を設けた場合に最も横方向成長の伸びが大きくなるためであり、物質や基板面方位が異なる場合は適宜方向を選択する。また窓の幅 d は狭いほど転位の伝播が少ないため、加工可能な範囲でなるべく狭い方が望ましい。また D/d を大きくすることで窓部に対する横方向成長部分の比を大きくすることにより、転位の低減効果をより大きくすることができるが、 D をあまり大きくすると隣接横方向成長同志が接続しなくなるため、エピタキシャ

に通常の方法で、電極形成、素子分離を行い、LED素子を作成しても良い(工程(f))。

以上の工程で作成したGaP純緑色LEDの発光効率は、基板に直接LEDエピタキシャル成長を行ったものに比べて例えば1.8倍にもなり明るさを大幅に向上させることができる。

上記の例では基板上に窓部を作成する絶縁膜としてSiO₂を示したが、その上に横方向成長を行なおうとする化合物半導体が成長しないものならば何でも良く、他にSi₃N₄やAl₂O₃等を用いることができ、またW、Mo、Ta、Nb等の高融点の金属を用いることも可能である。また膜作成方法もスパッタ以外に、CVD法、蒸着法などを用いても良い。

上記では横方向成長を1回行う例について説明したが、横方向成長を2回くり返すことにより表面層が実質的に無転位である半導体基板を得ることもできる。すなわち、第6図に示すように、1回目の横方向成長によって得られるエピタキシャル成長層3には、絶縁膜2の窓部7の部分に

転位6が存在する場合がある。そこでこの窓部7に有る転位6の上部にさらに絶縁膜2'を置き、無転位部分に新たな窓部7'を設けて再度横方向成長をさせると、得られるエピタキシャル成長層3'は基板1からの転位の伝播が完全に遮断され、実質的に無転位のエピタキシャル成長層が得られる。このような欠陥の無い結晶表面にPN接合を形成して得られた半導体ウエハは、極めて優れた電気特性を有し、LEDとした場合は高い発光効率が得られる。

本方法が適用できる化合物半導体はGaP、InP、InGaP等があり、従来無転位の単結晶が得られないとされていた化合物半導体に対して特に効果を発揮する。

〔作用〕

本発明は低転位基板を用いることによりLED特性の向上を図るという原理に基づき、低転位基板として横方向成長層を有する基板を用いることを要旨とし、現実的にLEDの作成を可能とするために無転位の隣接横方向成長部分を接合させたエ

を用いた例を示した。成長治具には黒鉛性スライドポートを用い、治具中に金属ガリウム30g、GaP多結晶2g、N型のドーパントとしてSiを0.1mgを入れ、上記SiO₂膜付きのGaP単結晶基板を配置した。この黒鉛性スライドポートを成長炉の均熱部に設置し、真空置換後水素気流中で1020℃まで昇温した。1020℃で120分保持し、ガリウム中にGaP多結晶を飽和させた後、0.5℃/分の冷却速度で冷却を開始し、2℃冷却してガリウム溶液を過飽和にした状態でGaP基板に接触させエピタキシャル成長を開始し、1時間経過後に再び基板とガリウム溶液を分離してエピタキシャル成長を終了させた。温度プロファイルを示せば第4図のとおりである。

この方法で作成したGaPは、隣接する種部から伸びた横方向成長部同志がつなぎめなく接続していた。この結晶表面をRCエッチング液(AgNO₃(mg) : HNO₃(cc) : HF(cc) : H₂O(cc) = 4 : 3 : 2 : 4)でエッチングを行ない、転位の調査を行ったところ、窓部分7の直上部3aには基

ピタキシャル基板を作成し、LED用基板として利用するという特徴としている。

〔実施例〕

本発明の発光素子の製造方法による実施例を、GaP純緑色発光ダイオードの例を用いて説明する。

まず、GaP単結晶基板1の(111)面上に、スパッタ法を用いて厚さ400nmのSiO₂膜2を作成する(工程(b))。フォトリソ法を用いて $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ 方向に幅 $d=2\mu\text{m}$ 、間隔 $D=100\mu\text{m}$ に窓部7をあける加工を行った(工程(c))。

方向を $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ としたのはGaP(111)B面を用いた場合は、この方向に窓を設けた場合に最も横方向成長の伸びが大きくなるためである。

次にこの窓部7を持つSiO₂膜2をつけた単結晶基板上に、液相エピタキシャル成長法によって横方向成長を行って横方向成長結晶3を得た(工程(d))。液相エピタキシャル成長は通常行われているいずれの方法でもよいが、ここでは徐冷法

板から伝播した転位6が存在するものの、横方向成長部3b及び接続部3cには転位は見られず、平均EPDは1000個/cm²と基板の転位密度50,000個/cm²に比べ著しく低下していた。

この基板上にさらに液相エピタキシャル法を用いて純緑色LED用の成長を行った(工程(e))。横方向成長部が接続した基板は通常の単結晶基板と全く同様に扱うことができるため、従来から一般的に行っている方法を用いればよい。我々の場合は、スライドポートを用いた徐冷法を用い、N型ドーパントとしてH₂Sを用いてSを、P型ドーパントとしてZnをガス状で順次添加するオーバーコンベンション法を用いた。

この様にして作成したLEDエピタキシャル基板は、そのままチップ化を行ってもよいが、我々はエッチングにより基板部及びSiO₂膜を除却した後に通常の方法で、電極形成、素子分離を行い、LED素子を作成した(工程(f))。

以上の工程で作成したGaP純緑色LEDは、発光効率は基板に直接LEDエピタキシャル成長を

行ったものに比べて約 1.8倍になり大幅に明るさが向上した。

以上 GaPの例で示したが、全く同様に液相エビタキシャル成長で作成する他の化合物半導体LEDにも、本発明を適用することができる。特に、InGaP等の混晶を用いる場合、従来基板との格子定数の差が大きく、良質な結晶成長層が得られなかった組成の混晶を、本発明を用いることにより成長させることが可能となった。

〔発明の効果〕

以上説明した様に、本発明によれば次の様な効果が発揮される。

- (1) 従来の単結晶基板より大幅に欠陥の少ない結晶上にLEDを作成することにより、その特性、特に発光出力を大幅に向上させることができる。
- (2) 従来高品質な結晶を得ることが困難であった格子定数の異なる基板上への混晶成長が可能となり、利用できる混晶の範囲が広がる。
- (3) 横方向成長が優先した基板は、従来の単結晶

基板と全く同様に扱えるため、従来のLED作成のエビタキシャル成長法やチップ化工程をそのまま適用することができるため応用範囲が広く、かつ経済性が高い。

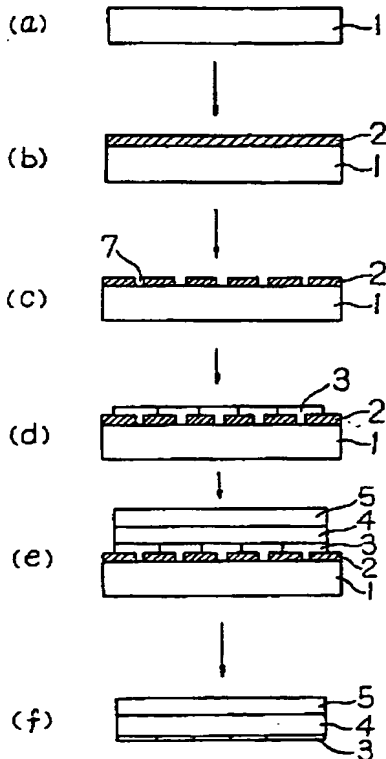
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例に係る発光素子形成方法を示す工程図、第2図は第1図(c)工程で得られた基板を上面から見た図で、皮膜の加工パターンを示し、第3図は本発明で使用する横方向成長による基板を模式的に示した図、第4図は、横方向成長工程の温度プログラム、第5図は、n型 GaP基板のEPDと発光効率の関係を示す図、第6図は横方向成長層を2層有する基板を模式的に示した図である。

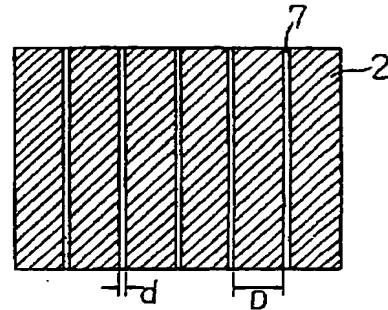
図中、1は基板、2は皮膜、3は横方向成長結晶、4はエビタキシャル成長層(N型)、5はエビタキシャル成長層(P型)、6は転位を示す。

特許出願人 昭和電工株式会社
代理人 弁理士 寺田 賢

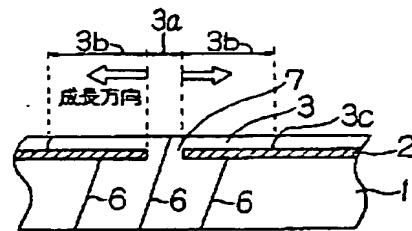
第1図



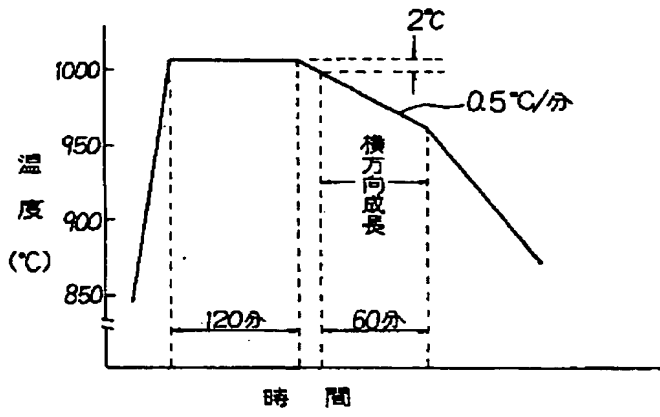
第2図



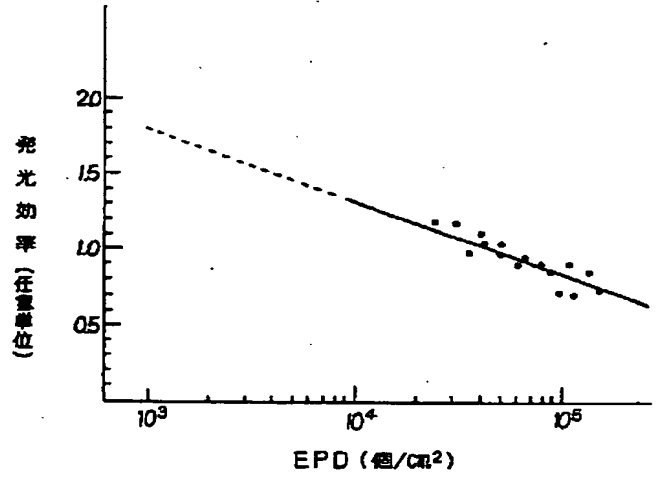
第3図



第4図



第5図



第6図

